

(4)

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1971-51556S [31] WPINDEX  
TI Printing ink for polypropylene.  
DC A17 A75 A97 G02 P75  
PA (SANN) SANYO PULP CO LTD  
CYC 1  
PI JP 46027489 B (197131) \* <--  
PRAI JP 1967-14329 19670307  
IC B41M000-00; C09D000-00  
AB JP 71027489 B UPAB: 19930831  
An oil resisting printing ink and paint for polypropylene contains a  
chlorinated isotactic polypropylene as the main component of the vehicle  
resin in amount of at least 30% of the vehicle resin.  
FS CPI GMPI  
FA AB  
MC CPI: A04-G03D; A04-G03E; A10-E04; A12-B07; A12-W07; G02-A02B; G02-A04

(4)

⑤Int. Cl.

⑥日本分類

日本国特許庁

⑦特許出願公告

C 09 d  
B 41 m

116 B 012  
116 B 3  
116 E 76  
24 C 011  
24 F 0

⑧特許公報

昭46—27489

⑨公告 昭和46年(1971)8月10日

発明の数 1

(全5頁)

訂止アリ

1

2

⑩ポリプロピレン用印刷インキおよび塗料

⑪特 願 昭42—14329

⑫出 願 昭42(1967)3月7日

⑬発 明 者 竹村元一

岩国市立石町4の10の15

同 高岡陸郎

岩国市昭和町3の9の1の301

⑭出 願 人 山陽パルプ株式会社

東京都千代田区丸の内1の2

代 理 人 弁理士 谷山輝雄 外1名

図面の簡単な説明

図面は本発明における塩素化度および粘度の関係を説明する為の図面である。

発明の詳細な説明

本発明はポリプロピレン特に無処理ポリプロピレンのフィルム、シート、成型物などに好適な耐油性に富む印刷インキおよび塗料に関するものである。

従来無処理ポリプロピレンのフィルム、シート、成型物などの印刷インキおよび塗料としては環化ゴムをビヒクル樹脂の主体とするものが使われていた。このものはポリプロピレンのフィルム、シート、成型物などに対しての密着性がすぐれていないが耐油性が乏しい。したがって、たとえばこの印刷インキで印刷したポリプロピレンのフィルム類で大豆油、なたね油、バター、ラード等の動植物油又はこれらを含む物を包装した場合上記の油脂類がフィルムを透過して表面の印刷インキをにじませるなどの欠点があり、フィルムの裏面に印刷した場合、上記油脂類により、インキがおかされ、内容物を汚損するおそれがある。またポリプロピレンの成型物に、たとえば着色等の目的でこの塗料を塗装した場合には塗膜が耐油性に乏しいので、上記油脂類と接触することがありうる用途には不適合であつた。

他方、ポリプロピレンのフィルム、シート、成

型物などの一部或いは全部に表面処理を施したものは、ポリアミド系の樹脂をビヒクル樹脂の主体とする印刷インキ、および塗料も使われているが、この場合には表面処理に要する手間と費用が嵩み、そのうえ、このポリアミド系樹脂も高価であるという欠点がある。

ここに本発明者等は従来使用されている前記ポリプロピレン、フィルム、シート、成型物等に対する印刷インキおよび塗料の諸欠点のすべてを除去し、特に無処理ポリプロピレンに対しても接着性が良好でしかも耐油性が優れている。印刷インキおよび塗料のビヒクル樹脂について研究した結果、アイソタクチックポリプロピレンを原料とし塩素化度および、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度が、図面のA点(塩素含有率20%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30000cp)とC点(塩素含有率40%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30000cp)とを結ぶ直線ACと、同上A点とB点(塩素含有率20%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30cp)とを結ぶ直線ABと、同上B点とC点とを結ぶ曲線BCとによつて囲まれた範囲内にある塩素化ポリプロピレンが所期の目的に適合するものであることを発見し、本発明をなすに至つたものである。

一般に塩素化ポリプロピレンが無処理ポリプロピレンに対する接着性を有することは知られているが従来の塩素化ポリプロピレンはいずれも耐油性が不満足であつた。

これに対し本発明者等は塩素化ポリプロピレンの塩素化度と粘度が耐油性に及ぼす影響を詳細に検討した結果、塩素含有率40%以上のものはポリプロピレンに対する接着能が劣り、また20%以下のものは無処理ポリプロピレンに対する接着能はすぐれているが作業性の面からインキ化、塗料化適性が劣つて実用価値が低く、結局塩素含有率は少なくとも20%以上多くとも40%以下であることが必須条件であり他方、以下が本発明に

(2)

特公 昭46-27489

3

4

とつて最も重要な点なのであるがこれらの塩素含有率の範囲内でも各塩素含有率に応じて耐油性を示すに必要な粘度の最低限界値が存在することを見出すに至った。即ち本発明者等が全く新規に発見した事実とは、図面に示すように図上に於いて 5 B点(塩素含有率20%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30cp)とO点(塩素含有率40%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30000cp)を結ぶ曲線の下に存在する点であらわされる塩素化ポリプロピレンは良好な耐油 10 性を示さず、また図上でA点(塩素含有率20%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30000cp)と前記O点を結ぶ直線より上部にある点に相当するものは、作業性と適正濃度との 15 関係でインキ化および塗料化が困難で目的にそわ

ない。したがって図上で直線ABとAOおよび曲線BOによつて囲まれた範囲内にある点に相当する塩素化度ならびに粘度を有する塩素化ポリプロピレンがこれらの関係をすべて満足するというこ 20 とである。

また、原料アイソタクチックポリプロピレンの分子量は図上で直線ABとAOおよび曲線BOによつて囲まれた範囲に相当する塩素化度、粘度という条件によつて必然的に制約される。ここで塩素化アイソタクチックポリプロピレンは低分子量 25 の故に上記粘度範囲に入るものを作ることが困難であり、また低軟化温度(乾燥フィルムは室温ですでに粘着性を示す)のために耐油性は非常に劣るので問題とならなかつた。

これを更に詳細に説明すれば本発明者等はアイ 30 ソタクチックポリプロピレンを均一液相で塩素化して種々の塩素化度、種々の粘度の塩素化ポリプロピレンを作り、常法により二酸化チタンを顔料とする白インキとして無処理ポリプロピレンフィルムにベタ刷りし大豆油、なたね油、ごま油、バター等により耐油性をテストしたところ下表にその一例を示すような結果を得た。

ビヒクル樹脂	粘度* cp	塩素含有率 %	白インキ***の耐油性***	
			バター	大豆油
塩素化 アイソ タクチ ックポ リプロ ピレン	ゲル	20	◎	◎
	ゲル	24	◎	◎
	330	24	◎	◎
	12,000	27	◎	◎
	6,400	"	◎	◎
	1,900	"	◎	◎
	1,150	"	◎	◎
	400	"	◎	◎
	2,300	30	◎	◎
環化ゴム ポリアミド	1,700	38	△	△
	3,150	38	×	×
	—	—	△	△
	—	—	○	○

\* 30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度

\*\* 組成は実施例1と同じ

\*\*\* テスト条件実施例1と同じ

油の種類による多少の差は見られたが傾向は同じであつた。これら一連の検討の結果は図面中に 25 記号をもつて記入した。

図中 ◎は耐油性 極めて良好  
○は " 良好  
△は " 実用可能、環化ゴム相当程度  
×は耐油性 劣る  
⊗は " は良好なるも作業性劣悪

をそれぞれ表わしている。

これらの結果にもとづいて、上記塩素含有率と 35 粘度範囲にある塩素化アイソタクチックポリプロピレンをビヒクル樹脂の主体とする印刷インキおよび塗料を調製して各種のテストを行つたところ、上記日色印刷インキでのテストと同様な結果が得られた。

40 これらをまとめて説明すれば耐油性のみから言えば塩素含有率が低いほど、また粘度が高いほど有利である。しかしながらインキ化および塗料化適性、特に作業性に関しては塩素含有率の低いものは困難が多く特に20%以下では著しく困難で 45 ある。また粘度に関しても通常の印刷インキある

(3)

特公 昭46-27489

5

6

いは塗料用のビヒクル樹脂としては30%トルエン溶液の25℃における粘度で30000cp程度のものが実用上の限界となつてゐる。図面中で耐油性に関する実用性の限界を示す曲線B.Oに近づけば作業性に関しては有利になる。従つて本発明の実施にあつてはその用途の内容に応じてビヒクル樹脂の主体をなす塩素化アイソタクチックポリプロピレンの塩素化度と粘度とを適当にえらぶことにより有利に印刷インキ或いは塗料を調製し、必要とされる耐油性を与えることが出来るが、一般的に言えば塩素含有率にして25%から35%程度で所定の粘度範囲におさまる塩素化アイソタクチックポリプロピレンをビヒクル樹脂の主体とすることにより通常の用途に好適な印刷インキおよび塗料が得られる。

上記の範囲に合致する塩素化アイソタクチックポリプロピレンは、たとえば結晶性アイソタクチックポリプロピレンを均一なる溶液状態を保つ条件下で塩素化を行うことにより有利に調整することが出来る。この場合には分子内および分子間の塩素化度のかたよりも少ないので他の場合に比較していつそう有利である。

本発明は上記の塩素化アイソタクチックポリプロピレンがビヒクル樹脂の全部または大部分、適当には少なくとも30%以上を含有して耐油性が良好なる印刷インキおよび塗料を提供するものであり、このビヒクル樹脂には必要に応じ、他の樹脂を併用することも出来、これらのビヒクル樹脂と溶剤、稀釈剤、顔料等を配合して常法により調製することが出来る。

なお、上記の顔料としては無機、有機のいずれをも問わず、また溶剤、稀釈剤としては、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類等が有利にもちいられる。

以下に本発明の実施例を示すが、これらによつて本発明が限定されるものではない。

#### 実施例 1

アイソタクチックポリプロピレン(テトラリン中、濃度1%、135℃で測定せる $[\eta]$ が1.7)を四塩化炭素に溶解し均一液相で塩素含有率27%に至るまで塩素化し、四塩化炭素の大部分を留去せる後トルエンを加え、残存する四塩化炭素をトルエンとの共沸で追出し、濃度を調整して得た塩素化アイソタクチックポリプロピレン樹脂のトルエン溶液を原料としてインキを練肉し、その耐

油性について次に述べるようなテストを行つた。

インキ組成は樹脂分30部、二酸化チタン30部、トルエン160部とし、サンド100部を加え、サンドミルで3時間練肉した。練り上つたインキを無処理ポリプロピレン(厚み30 $\mu$ )に塗布し、1日風乾して後、試験油中に浸漬して耐油性をテストした。試験用油脂としては、亜麻仁油、ごま油、大豆油、バター等を用い、これらの油脂に対するRub及びScratch test結果を総合的に判定したが環化ゴムをビヒクル樹脂に使用した同一処法によるインキにくらべて非常に優れた耐油性を示した。

#### 実施例 2

実施例1の塩素化アイソタクチックポリプロピレンを原料とした青インキについても同様なテストを行つた。即ち、樹脂分30部、フタロシアニンブルー20部、トルエン100部、サンド100部を加えて実施例1と同様に練肉を行つた。この場合の練り上りインキは前記白インキのにくらべてやや粘度の高いものが得られるが、耐油性には全く影響はなく、在来のインキは塗膜表面が油中に溶出するのに比して塩素化アイソタクチックポリプロピレンをビヒクル樹脂とするインキは、溶出、剝離、膨潤等の現象は全くみられなかつた。

#### 実施例 3

実施例1、実施例2のインキをベタ刷りした無処理アイソタクチックポリプロピレンフィルムで揚げパン、ドーナツを包装し、2~3週間放置した後インキ面のRub及びScratch 試験したが異常はなかつた。

#### 実施例 4

塩素含有率30%、30%トルエン溶液粘度、2300cpの塩素化ポリプロピレンをビヒクル樹脂としたインキを練り、同様に耐油性テストを行つた。このインキもまた白、青インキともにRub及びScratch 試験結果は良好で在来のインキよりも強固に密着し、インキ面の溶出、膨潤等は起こらなかつた。

#### 実施例 5

塩素含有率33%、30%トルエン溶液粘度、1700cpの塩素化アイソタクチックポリプロピレンをビヒクル樹脂として実施例1、実施例2のごとく、白、青インキを練肉し、耐油性をテストした。これらのものは在来インキと同等か、それ以上良好な耐油性を示した。

(4)

特公 昭46-27489

7

8

## 実施例 6

実施例1、実施例4、実施例5の白インキをベタ刷りしたポリプロピレンフィルム及びセロハンにチーズを包み、室温で1カ月保存した結果、在来インキでは膨潤し、Scratch強度の劣化がみられ、実施例5のインキでやや膨潤がみられた外は全く異常はなかつた。

## 実施例 7

塩素化アイソタクチックポリプロピレン塗料の耐油性テスト結果、塗料組成は、樹脂分30部、二酸化チタン30部、トルエン80部とし、三本ロールで30分練肉し練り上った塗料はハケ塗りに合う粘度に希釈してポリプロピレン板に塗工し、1日風乾した後、実施例1に述べた各種油脂類に一定時間浸漬してScratch test, Rub test, Gross cutを行つた。前記実施例中、塩素含有率27%及び30%の塩素化アイソタクチックポリプロピレンをビヒクル樹脂とした塗料では全く異常はなく、秀れた塗膜が得られ、33%の塩素化物は強固に密着しているがやや膨潤する。在来のビヒクルを用いた塗料は部分的に溶出があり、可成り劣る。

## 実施例 8

実施例1の塩素化アイソタクチックポリプロピレンをビヒクルとして二酸化チタン、カーミン6

B、フタロシアニンブルー、カーボンブラックの4種顔料を樹脂分30部、顔料20部、トルエン100部、サンド100部の組成でサンドミルにより練肉し、実施例1の方法で耐油性を比較したがいずれも在来のビヒクルから調製された塗料より秀れ、実用上、全く問題のない塗膜が得られた。

## 特許請求の範囲

1 塩素化度および30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度が図面のA点(塩素含有率20%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30000cp)とO点(塩素含有率40%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30000cp)とを結ぶ直線ACと同上A点とB点(塩素含有率20%、30%トルエン溶液の25℃に於ける粘度30cp)とを結ぶ直線ABと同上B点とO点とを結ぶ曲線BOとによつて囲まれた範囲内にある塩素化アイソタクチックポリプロピレンをビヒクル樹脂の主体とすることを特徴とするポリプロピレン用耐油性インキおよび塗料。

## 引用文献

「ポリエチレン」9月号 塩出忠次編 昭39. 9. 1 第36頁 株式会社有成社発行

